PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

04-080271

(43)Date of publication of application: 13.03.1992

(51)Int.Cl.

CO9D 9/00 C09D 9/04

(21)Application number: 02-190582

(71)Applicant: YUSHIRO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

20.07.1990

(72)Inventor: TOMIHARI HIROMICHI

MUTO MASAKI

MASUMOTO TAKENAO

(54) DETERGENT FOR REMOVING PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a detergent for easily removing a protective film from the surface of an automobile body even when it is large and is stored for a long time by mixing a water-soluble amine with a polyalcohol derivative or an alcohol, a sequestering agent and water. CONSTITUTION: A detergent comprising a water-soluble amine (A), a polyalcohol derivative or an alcohol (B), a sequestering agent (C) and water (D). This detergent is used by diluting it with water 2 to 20-fold and can exhibit satisfactory performance when diluted if it has the following composition in an undiluted state: a component A content of 10-30pts.wt., a component B content of 3-15pts. wt., a component C content of 1-10pts.wt., a component D content of 45-86pts.wt. and an anionic surfactant content of 0.1-5pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑲ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-80271

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成 4年(1992) 3月13日

C 09 D 9/00 9/04 PSS PSU

7211-4 J 7211-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

60発明の名称

保護塗膜の除去用洗浄剤

②特 顧 平2-190582

願 平2(1990)7月20日

@発 明 者 張 弘道

神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社

@発 明 者 正 樹 溇

神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社

内

個発 明者 枡 本 劉 ·直 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社

願人 ユシロ化学工業株式会 東京都大田区千鳥2丁目34番16号

個代 理 人 弁理士 井坂 實夫

明月 ₩H

1. 発明の名称

保護塗膜の除去用洗浄剤

- 2. 特許請求の範囲
- (1) (A) 水溶性アミン、
 - (B) 多価アルコール誘導体又はアルコール、
 - (C) 金属イオン封鎖剤および
 - (D) 水

からなることを特徴とする保護塗膜の除去用洗 净剤。

- (2) (A) 水溶性アミンの含有量が10~30重量
 - (B) 多価アルコール誘導体又はアルコールの 含有量が3~15重量部、
 - (C) 金属イオン封鎖剤の含有量が1~10重 量部、および
- (D) 水の含有量が45~86重量部 からなることを特徴とする請求項1に記載の保 護塗膜の除去用洗浄剤。
- (3) 水溶性アミンの一部が濃アンモニア水、水酸

化カリウム、水酸化ナトリウム及びケイ酸塩 から選ばれる1種又は2種以上のもので置換 された請求項1または2に記載の保護塗膜の 除去用洗净剤。

- (4) 請求項1に記載の洗浄剤に、さらに
 - (E) アニオン界面活性剤又はノニオン界面活 性剤
- を添加したことを特徴とする保護塗膜の除去用 洗净剤。
- (5) アニオン界面活性剤またはノニオン界面活性 剤の含量が0.1~5重量部であることを特徴 とする請求項4に記載の保護塗膜の除去用洗浄
- (6) 水溶性アミンの一部が濃アンモニア水、水酸 化カリウム、水酸化ナトリウム及びケイ酸塩か ら選ばれる1種又は2種以上のもので置換され た請求項4または5に記載の保護塗膜の除去用 洗净剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は保護塗膜の除去用洗浄剤(以下の記述においては、単に『洗浄剤』と記載する。)に関する。さらに詳しくいえば本発明は、自動車等の大型車輌が長期間保管された後にも、車体表面の保護塗膜を容易に除去することができる洗浄剤に関するものである。

[従来の技術]

処理の問題がある。

上記のように、保護塗膜の除去技術においては、長期間経過した保護塗膜に対しても高洗浄性を維持しながら引火の危険性がなく、人体に対して安全で、かつ、排水処理性にも問題がない洗浄剤は見いだされていないのが実状である。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は、前記の問題点のない洗浄剤を提供することを目的とする。換言すれば、次のような性質をもつ洗浄剤を提供することを目的とする。

- (1) 自動車等の外板保護塗料を塗布してから長期間経過した後でも高洗浄性を維持する。
- (2) 引火の危険性がない。
- (3) 人体に対して安全である。
- (4) 排水処理性にも問題がない。

[問題点を解決するための手段]

発明者らは、保護塗料が長期間経過した後の塗料皮膜の劣化について詳細に調べた結果、塗料皮膜が局部的に架橋反応を起こすこと、及びポリマー中の酸基が土砂や水などによりカルシウム、

類外板に保護塗料を塗布してから1~2週間程度 経過した場合であり、それ以上経過すると保護塗 腹を除去できなくなる。自動車は完成された程 2~3ヶ月屋外に保管され、輸出される自動を加えると、地域によっては6ヶ 月以上も屋外に置かれる場合が多い。このように 長期間にわたって屋外に暴露された保護塗 き、紫外線、土砂又は水等の影響を受けて劣化 し、アルカリ水での除去性は極端に低下する。

マグネシウムなどの金属塩となることによって突きなくなることを とことを なることを とことを なることを とことを なることを を ない かっこの 知見を 基礎として、除去について を を がった 神性能に及ぼす 洗浄 中で の 水溶性 アミン・多価 活 性 アルコール、特定の 界面 活 性 アルコール、特定の 界面 活 性 化 で かった と を 見いだして、 2種の 洗浄 削を 完成 に こった・

すなわち、第1発明の洗浄剤は、

- (A) 水溶性アミン、
- (B) 多価アルコール誘導体又はアルコール、
- (C) 金属イオン封鎖剤および
- (D) 水

からなることを特徴とする洗浄剤である。この洗 浄剤の好適例は、

- (A) の含有量が10~30重量部、
- (B) の含有量が3~15重量部、
- (C)の含有量が1~10重量部及び

(D) の含有量が 45~86 重量部であるものである。

第2発明の洗浄剤は、

- (A) 水溶性アミン、
- (B) 多価アルコール誘導体又はアルコール、
- (C) 金属イオン封鎖剤、
- (D) 水および
- (E) アニオン界面活性剤又はノニオン界面活性 剤

からなることを特徴とする洗浄剤である。この洗 浄剤の好適例は、

- (A) の含有量が10~30重量部、
- (B) の含有量が3~15重量部、
- (C)の含有量が1~10重量部、
- (D)の含有量が45~86重量部及び
- (E) の含有量が 0 . 1 ~ 5 重量部であるものである。

第1発明および第2発明において、水溶性アミンの一部を濃アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム及びケイ酸塩から選ばれる1種又

エチレングリコールモノエチルエーテルアセテー ト、

エチレングリコールイソプロピルエーテル、 エチレングリコールモノエチルエーテル、 エチレングリコールモノブチルエーテル、

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、

プロピレングリコールモノメチルエーテル、

プロビレングリコールモノエチルエーテル、及び プロビレングリコールモノブチルエーテル等を用 いることができる。

また、上記のアルコールとしては、炭素原子数が1~3の飽和1価アルコールを用いるが、特にエタノール、nープロパノールおよびイソプロパノールが望ましい。

(金属イオン封鎖剤)

前記の金属イオン封鎖剤としては、

エチレンジアミン四酢酸塩、

縮合リン酸塩、

ジヒドロキシエチルグリシン、

グルコン酸、

は2種以上のもので置換することもできる。

(水溶性アミン)

前記の水溶性アミンとしては、

ジエチルアミン、

トリエチルアミン、

エチレンジアミン、

モノエタノールアミン、

ジエタノールアミン、

2-アミノ-2-メチルブロパノール、

モルホリン、

アミノエチルエタノールアミン、

ジメチルエタノールアミン、

ジエチルエタノールアミン等を用いることができる。特にモノエタノールアミン、2-アミノー2-メチルプロバノール、モルホリンが効果的で好ましい。

(多価アルコール誘導体又はアルコール)

前記の多価アルコール誘導体としては、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテー ト

クエン酸、

酒石酸、

ニトリロ三酢酸塩、

N-E F D + > x + y x + y

ジエチレントリアミンペンタ酢酸塩、

トリエチレンテトラミン六酢酸塩、

ヒドロキシエチルイミノ二酢酸塩、

ジヒドロキシエチルグリシン等を用いることができる。特に、エチレンジアミン四酢酸塩、ジエチレントリアミンベンタ酢酸塩、トリエチレンテトラミン六酢酸塩が好ましい。

(界面活性剤)

前記の界面活性剤としては、

脂肪酸石けん、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、

リン酸塩等のアニオン界面活性剤、および

ポリオキシエチレン系、多価アルコール系、アル

キロール系等のノニオン界面活性剤

を用いることができる。

(必須成分の含有割合)

この明細書に記載の洗浄剤は、後述するように 使用時に水で2ないし20倍に希釈して使用され るが、未だ希釈されていない状態において、下記 の含有割合を保持すれば、希釈された時において 満足な性能を発揮する。

- (A) 水溶性アミンの含有量が10~30重量部、
- (B) 多価アルコール誘導体又はアルコールの含有量が3~15重量部、
- (C) 金属イオン封鎖剤の含有量が1~10重量 art
- (D) 水の含有量が45~86重量部、
- (E) アニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤の含有量が 0.1~5 重量部。

水溶性アミンの含有量が10重量部未満では、 保護塗膜の除去性が悪くなり、30重量部を越え ると、塗装面に対して悪影響があるばかりでな く、人体に対しても良くない。

多価アルコール誘導体又はアルコールの含有量 が3重量部未満では、保護塗膜の優れた除去性能

の上に塗布した後、水洗することによって保護塗 料の塗膜を除去することができる。

〔実施例〕

次に、実施例及び比較例を示して本発明を具体 的に説明する。ただし、下記の実施例及び比較例 は、何ら本発明を制限するものではない。

第1表には本発明の実施例及び比較例の組成を 示す。なお、組成に関する数値は重量部を示 す。

第 1 表(1)

		実	施	991
成	H	1	2	3
モノエタノー	-ルアミン	25	20	15
メタケイ酸ナ	トトリウム			-3
エチレングリ	リコールモ			
ノブチルエー	- テル		5	
プロピレング	/リコール			
モノブチルエ	ニーテル	10		
ジエチレンク	/リコール			

が得られず、15重量部を越えると、引火性およ び廃水処理性が問題となる。

金属イオン封鎖剤の含有量が1 重量部未満では、保護塗膜の除去性に効果がなく、10 重量部を越えると、廃水処理性が問題となる。

界面活性剤は、保護塗膜除去後の水洗性を改善する作用をし、その含有量が5重量部を越えると、除去後の水洗性が良くならず、かえって廃水処理性が低下するので好ましくない。

(その他の任意成分)

本発明の洗浄剤には、必要に応じてベンゾトリアゾール、メタケイ酸塩などの防食添加剤、シリコーンオイル系消泡剤等を任意成分として用いることができる。

(製造方法及び使用方法)

本発明の洗浄剤は、上記の必須成分及び任意成分を常法により混合溶解することにより、容易に 製造することができる。

また、本発明の洗浄剤を使用する場合には、水で2~20倍に希釈した希釈液を保護塗料の塗膜

モノメチルテル			5
エチレンジアミン四酢			
酸四ナトリウム	5		2
ジエチレントリアミン			
ペンタ酢酸五ナトリウ			
۵		3	
界面活性剤A(注1)			1.7
水	60	72	73.3
合 計	,100	100	100

第 1 表(2)

-	^	実	施	例
成	9	4	5	6
モノエタノー	-ルアミン	10		
2-アミノ-	- 2 - メチ			
ルー1ープロ	コパノール	•	20	20
アンモニアオ	ĸ	2		
メタケイ酸さ	トリウム	2		
エチレング!	コールモ			
ノブチルエ-	-テル		10	10

ジエチレングリコール	i	ļ	1
モノメチルエーテル	3		
エタノール	5		
エチレンジアミン四酢			
酸四ナトリウム		5	5
クエン酸	2		
界面活性剤 C (注3)	-	0.5	0.5
水	76	64.5	64.5
合 計	100	100	100

第 1 表(3)

成 分	実	施	例	
	77	7	8	9
2-アミノ・	- 2 - メチ			
ルー1ーブロ	コパノール	15		
モルホリン			30	10
水酸化カリウ	ر د ر			2
水酸化ナトリ	1ウム	3		
エチレングリ	リコールモ			
ノブチルエー	-テル			3
		. 		

モルホリン	20	
プロピレングリコール		
モノブチルエーテル	5	10
エチレンジアミン四酢		
酸四ナトリウム		0.1
ジエチレントリアミン		
ペンタ酢酸五ナトリウ	ļ	
۵	2	
界面活性剤 C (注3)	0.9	
ベンゾトリアゾール	0.1	
水	72	64.9
合 計	100	100

第 1 表(5)

成分	比	較	例
ν π	2	3	4
モノエタノールアミン		20	20
アンモニア水	20		
メタケイ酸ナトリウム		5	
エチレングリコールモ			

プロピレングリコール		1	1
モノブチルエーテル	3		
ジエチレングリコール			
モノメチルエーテル		15	
イソプロピルアルコー			
ル	2		
エチレンジアミン四酢			
酸四ナトリウム		10	1
ジエチレントリアミン			
ペンタ酢酸五ナトリウ			
۵	2		
界面活性剤A(注1)			1.7
界面活性剤 B (注2)	10		
*	65	45	82.3
合 計	100	100	100

第 1 表(4)

実施例	比較例
1 0	1
	25
	10

ノブチルエーテル	10	<u> </u>	
イソプロピルアルコー			
N	10		
エチレンジアミン四酢			
酸四ナトリウム		0.1	
ジエチレントリアミン	·		
ペンタ酢酸五ナトリウ			
۷			3
界面活性剤A(注1)	1.7		5
水	58.3	74.9	72
合 計	100	100	100

(注1) 第2級アルカンスルホネート、 有効成分: 60重量%、 商品名「HOSTAPURSAS60」 ヘキスト社製

(注2) アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、

有効成分:30重量%、商品名「サンデットAL」三洋化成工業開製

(注3) ポリオキシエチレンノニルフェニルエー テル (エチレンオキシド付加モル数は、

10モル)

(性能試験)

本発明の洗浄剤の性能を明らかにするために、 第1表の組成物を水で希釈した試料液で以下の性 能試験を行った。

試験項目及び試験条件を以下に記し、結果を第 2表に示す。

(1) 対塗料性A

洗浄剤に塗装板(100×300mm)の縦半分を浸漬し、50℃で60分間保持した後、水洗、風乾し、次いで40℃の純水に240時間浸漬する。塗装板を引き上げ、水洗風乾して、浸漬部分と未浸漬部分の塗装表面状態を観察比較した。

評価は次の基準に従って表記した。

〇: 塗装面に何ら異状のないもの

〇:浸漬面と未浸漬面との境界にわずかな色相 差があるもの

プチルメタクリレート 8.0重量部 5.0重量部 メチルアクリレート エチルアクリレート 4.0重量部 3. 0重量部 アクリル酸 イソプロピルアルコール 3.4重量部 1. 0重量部 濃アンモニア水 ラウリルメルカプタン 0.5重量部 酸性亜硫酸ナトリウム 0.1重量部 75.0重量部

(3) 対部品用塗料性

ABS樹脂製の自動車部品に慣用的に塗装されているアクリルラッカー塗料(シルパーメタリック)を、ABS樹脂板に、乾燥膜厚が10~20μmになるように塗布し、60℃で30分間乾燥した試験板を対塗料性Aと同様に試験した。

(4)除去性A

対塗料性Aと同じ塗装板に、対塗料性Bの試験で使用した水溶性アクリル樹脂系保護塗料を塗布し、80℃で24時間乾燥した塗装板を試験片とし、洗浄剤をスポンジに含浸させ、保護塗料の皮

×:塗装面に変色、膨れ、光沢低下、軟化等の 塗膜欠陥を生じたもの

前記塗装板は、化成処理した鋼板に自動車工業で一般に使われる上塗り塗料である熱硬化性アクリルエナメル(黒色)を、乾燥膜厚が30~50μmの厚さになるように塗布し、140℃で30分間焼き付けした塗装板を使用した。

(2) 対塗料性B

対塗料性 A と同じ塗装板に、保護塗料を10~20μmの厚さとなるように塗布し、夏期に沖縄県で4ヵ月間屋外暴露したものを、対塗料性 A と同様にして試験した。なお、除去用洗浄剤に浸漬されない部分は、40℃のイソプロピルアルコール中に5分間浸漬して保護塗料を除去したものを評価の対象とした。

上記保護塗料は、水溶性アクリル系樹脂であって、乾燥皮膜の耐水性が良いといわれる塗料、すなわち下記のものを重合させた組成物を使用した

〇水溶性アクリル系樹脂保護塗料の配合割合

膜表面を軽く5回こすった後、2分間放置した。 次いで水道水を用いて水洗し、風乾した後の保護 塗料皮膜の除去状態を観察評価した。

評価は次の基準に従って表記した。

〇:完全に保護塗料皮膜が除去できたもの

〇:わずかに一部保護塗料皮膜が残ったもの

△:保護塗料皮膜が薄く相当に残ったもの

×:保護塗料皮膜がほとんど除去できないもの

(5)除去性B

対塗料性Bと同様に、夏期に沖縄県で4ヵ月間 屋外暴露した保護塗料を塗布した塗装板を、試験 片として除去性Aと同様に除去性試験を行った。

(6)除去作業性

濃紺メタリック塗装の1、800 c c クラスの自動車に、対塗料性Bの試験で使用した水溶性アクリル樹脂系保護塗料を、乾燥膜厚が10~20μmとなるように塗布し、屋外に1ヵ月間暴露した後、本発明の洗浄剤の水希釈液4 ℓ をじょうろで均一に塗布し、2分後に残った洗浄剤を浸した

スポンジで保護塑料皮膜表面をこすり、次いで水 道水150℃で水洗した。この除去作業に要した 時間を調べ、次の基準に従って表記した。

○:作業時間20分以内で保護剤が完全に除去できた

〇:作業時間30分以内で保護剤が完全に除去 できた

△:作業時間30分以内で保護剤が一部除去で きなかった

×:作業時間30分以上で保護剤の相当部分が ・ 残った

(7)除去排水の廃水処理性

除去作業で発生した除去排水(希釈洗浄剤+水洗水)を採取して、以下の手順で廃水処理を行い、処理水の透視度及びCODを測定した。

[廃水処理の手順]

イ. pH調整:

20%硫酸でpH=7に調整

ロ. 凝集剤の添加:

硫酸バンドを添加し、その濃度を2,000

ppmとした.

ハ. p H 調整:

20%炭酸ナトリウムでpH=6~8に調整 二. 凝集助剤の添加:

高分子凝集助剤「ハイモロックAP107」 を添加し、その濃度を2ppmとした。

なお、透視度及び C O D の 測定は、 J I S K O 1 O 2 - 9 及び J I S K O 1 O 2 - 1 7 に準じた。

(8)

除去作業中の除去剤の臭気を評価した。

〇:臭気問題なし、

△: 臭気あり、

×:臭気強く作業に問題あり

(以下余白)

第 2 表(1)

	実	施	例
	1	2	3
希釈倍率	1 0	1 0	8
対塗料性A	0	0	0
対塗料性B	0	0	0
対部品塗料性	0	0	0
除去性 A .	0	0	0
除去性B	0	0	0
除去作業性	0	0	0
廃水処理性			
透視度	3 0	3 0	30
	以上	以上	以上
COD (ppm)	2 1 0	160	160
臭 気	0	0	0

(以下余白)

第 2 表 (2)

	実	施	例
	4	5	6
希釈倍率	5	1 0	3
対塗料性A	0	0	0
対塗料性B	0	0	0
対部品塗料性	0	0	0
除去性A	0	0	0
除去性B	0	0	0
除去作業性	0	0	0
廃水処理性			
透視度	3 0	3 0	3 0
	以上	以上	以上
COD (ppm)	160	190	190
良 気	Δ	Δ	Δ

(以下余白)

第 2 表(3)

	実	施	. 91
	7	8	9
希釈倍率	5	1 5	5
対塗料性A	0	0	0
対塗料性B	0	0	0
対部品塗料性	0	0	0
除去性A	Ο.	0	0.
除去性B	0	0	. 0
除去作業性	0	0	0
廃水処理性			
透視度	3 0	3 0	3 0
COD (ppm)	190	180	180
臭 気	0	0	0

第 2 表 (4)

	実施例	比	較	例
	1 0	1		2
希釈倍率	2	5		1 0
対塗料性A	0	0		0

廃水処理性		
透視度	3 0	3 0
COD·(ppm)	1 2 0	120
臭 気	0	0

比較例の組成物は、除去性Bが不良であることが第2表から理解できる。

[発明の効果]

本発明の洗浄剤は、下記の効果を奏する。

- (1) 自動車等の外板保護塗料を塗布して長期間経 過した後の塗膜に対しても優れた洗浄性能を発 揮する。
- (2) 引火の危険性がない。
- (3) 人体に対して安全である。
- (4) 排水処理性にも問題を生じない。
- (5) 除去作業の効率化を図ることが可能となる。

代理人 弁理士 井坂實夫

	1		
対塗料性B	0	0	0
対部品塗料性	0	0	0
除去性A	0	0	0
除去性B	0	×	×
除去作業性	0	Δ	Δ
廃水処理性			
透視度	3 0	30	3 0
COD (ppm)	180	180	1 2 0
夏 冤	0	0	×

第 2 表 (5)

	比	蛟 例
	3	4
希釈倍率	5	1 0
対塗料性 A	0	0
対塗料性B	0	0
対部品塗料性	0	0
除去性A	0	0
除去性B	×	×
除去作業性、	Δ.	Δ
	1	